

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-345025

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G08F 20/10

H01L 21/027

(21)Application number : 2003-134879

(71)Applicant : EVERLIGHT USA INC

(22)Date of filing : 13.05.2003

(72)Inventor : CHEN CHI-SHENG  
LI YEN-CHENG  
CHENG MENG-HSUM

(30)Priority

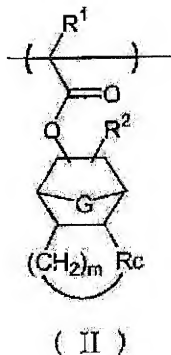
Priority number : 2002 154826 Priority date : 28.05.2002 Priority country : US

## (54) CHEMICALLY AMPLIFYING PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemically amplifying photoresist composition.

SOLUTION: The chemically amplifying photoresist composition contains a polymer having a repeated structure of a unit expressed by formula (II). In formula (II), R<sup>1</sup> represents H or 1-4C alkyl group, R<sup>2</sup> represents a hydroxyl group, a 1-8C alkoxy group or a 1-8C thioalkyl group, G represents (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, O or S, wherein n is an integer 0 to 4, R<sub>c</sub> represents a lactone group and m is an integer 1 to 3. The chemically amplifying photoresist composition is used for general lithographic processes, in particular, for lithographic processes with a light source at 193 nm wavelength to have extremely preferable resolution, profile and photosensitivity.



(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数23 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2003-134879 (P2003-134879)	(71) 出願人	503173021 エバーライトユーエスエー インコーポレイティッド EVERLIGHT USA, INC. アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 26134 バインビル サザンループブルーレ バード 10570 10570 Southern Loop B ld. Pineville, NC 26134, USA
(22) 出願日	平成15年5月13日 (2003. 5. 13)	(74) 代理人	100082304 弁理士 竹本 松司 (外4名)
(31) 優先権主張番号	1 0 / 1 5 4, 8 2 6		
(32) 優先日	平成14年5月28日 (2002. 5. 28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

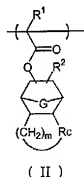
## (54) 【発明の名称】 化学増幅型ホトレジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】 化学増幅型ホトレジスト組成物の提供。

【解決手段】 化学構造式 189 で示されるユニット (I) が重複した構造のポリマーを含有する化学増幅型ホトレジスト組成物であり、 $R^1$  は H 或いは  $C_1-C_4$  のアルキル基、 $R^2$  は水酸基、 $C_1-C_8$  のアルコキシル基或いは  $C_1-C_8$  のチオアルキル基、G は  $(CH_2)_n$ 、O 或いは S、そのうち n は 0~4 の整数、Rc はラクトン基、m は 1~3 の整数である。本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は一般のリソグラフィ工程、特に波長 193 nm 光源のリソグラフィ工程に使用され、極めて良好な解析度、輪郭及び感光度を有する。

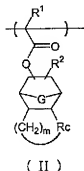
【化 189】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の化学構造式1において(ⅠⅠ)で示されるユニットが重複した構造を具えたポリマーを具え、

【化1】



そのうち、R<sup>1</sup>はH或いはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルキル基、R<sup>2</sup>は水酸基、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>のアルコキシ基或いはC<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>のチオアルキル基、Gは(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、O或いはS、そのうちnは0～4の整数、Rcはラクトン基、mは1～3の整数であることを特徴とする、化学増幅型ホ

トレジスト組成物。

【請求項2】 R<sup>1</sup>が水素或いはメチル基とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 R<sup>2</sup>が水酸基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルコキシ基、或いはチオアルキル基とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

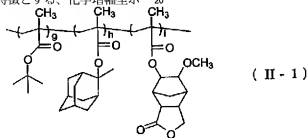
【請求項4】 mが1とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

10 【請求項5】 Gが(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>とされ、nが0、1或いは2とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

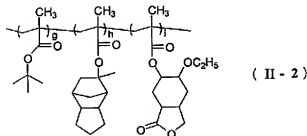
【請求項6】 Gが酸素或いはイオウとされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項7】 ポリマーが以下の化学構造式2～化学構造式8において示される(ⅠⅠ-1)～(ⅠⅠ-7)の構造を有するものとされ、

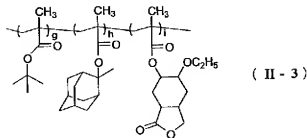
【化2】



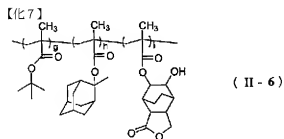
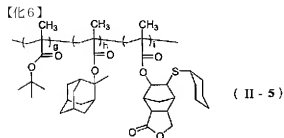
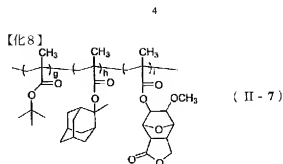
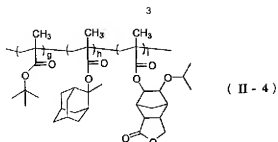
【化3】



【化4】



【化5】

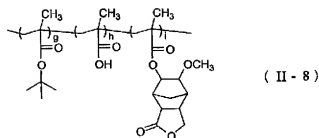


そのうち、 $g + h + i = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

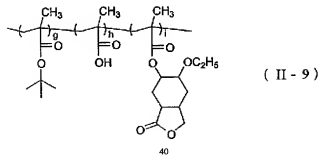
【請求項8】  $g / (g + h + i) = 0.01$ から0.5、 $h / (g + h + i) = 0.1$ から0.5、 $i / (g + h + i) = 0.1$ から0.5であることを特徴とする、請求項7記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項9】 ポリマーが以下の化学構造式9～化学構造式14において示される(II-8)～(II-13)の構造を有するものとされ、

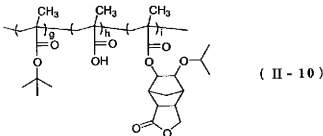
【化9】



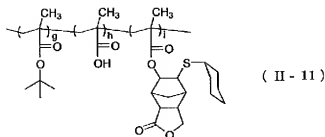
【化10】



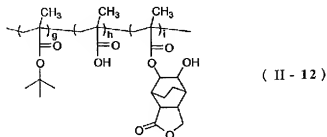
【化11】



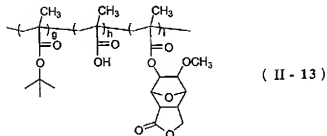
【化12】



【化13】



【化14】



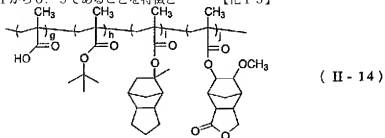
そのうち、 $g + h + i = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項10】  $g / (g + h + i) = 0.01$  から  $0.5$ 、 $h / (g + h + i) = 0.1$  から  $0.5$ 、 $i / (g + h + i) = 0.1$  から  $0.5$  であることを特徴と

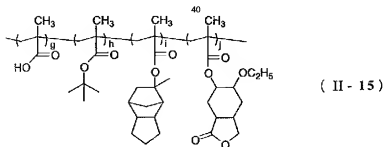
する、請求項9記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項11】 ポリマーが以下の化学構造式15～化学構造式20において示される(II-14)～(II-19)の構造を有するものとされ、

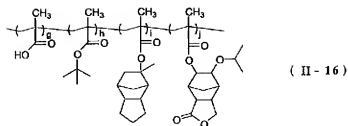
【化15】



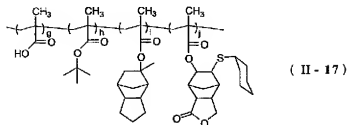
【化16】



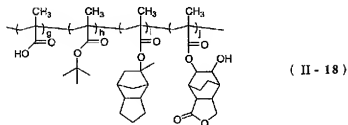
【化17】



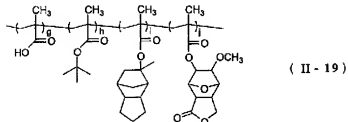
【化18】



【化19】



【化20】



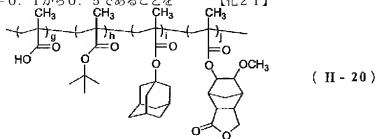
そのうち、 $g + h + i + j = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項12】  $g / (g + h + i + j) = 0.01$  から  $0.5$ 、 $h / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$ 、 $i / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$  及び  $j / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$  であることを

特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項13】 ポリマーが以下の化学構造式21～化学構造式24において示される(II-20)～(II-23)の構造を有するものとされ、

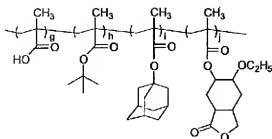
【化21】



【化22】

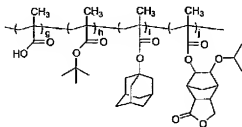
9

10



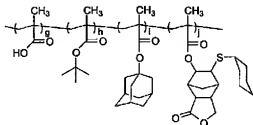
( II - 21 )

【化23】



( II - 22 )

【化24】



( II - 23 )

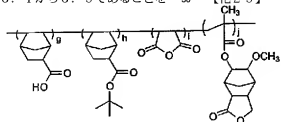
そのうち、 $g + h + i + j = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項14】  $g / (g + h + i + j) = 0.01$  から  $0.5$ 、 $h / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$ 、 $i / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$  及び  $j / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$  であることを

特徴とする、請求項13記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

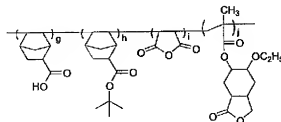
【請求項15】 ポリマーが以下の化学構造式25～化学構造式28において示される(11-24)～(11-27)の構造を有するものとされ、

【化25】



( II - 24 )

【化26】

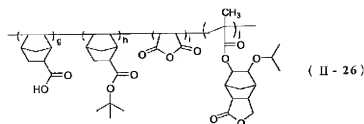


( II - 25 )

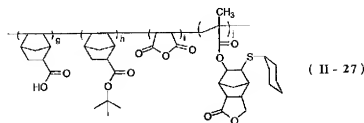
【化27】

11

12



【化28】



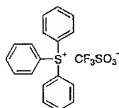
そのうち、 $g + h + i + j = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項16】  $g / (g + h + i + j) = 0.01$  から  $0.5$ 、 $h / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$ 、 $i / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$  及び  $j / (g + h + i + j) = 0.1$  から  $0.5$  であることを特徴とする、請求項15記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

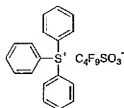
【請求項17】 ポリマーが有機溶剤に溶けるものとされ、且つガラス転移温度  $T_g$  が  $50$  から  $220^\circ\text{C}$  の間とされ、分子量が  $1000$  から  $50000$  の間とされ、分解温度  $T_d$  が  $80^\circ\text{C}$  より高いことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項18】 請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物において、光酸発生剤を更に含有し、該光酸発生剤は以下の化学構造式29から化学構造式52、即ち、

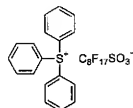
【化29】



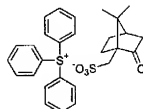
【化30】



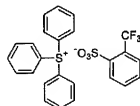
【化31】



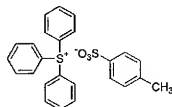
【化32】



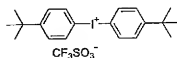
【化33】



【化34】



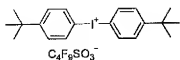
【化35】



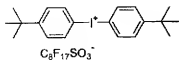
【化36】



13



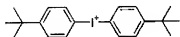
【化37】



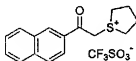
【化38】



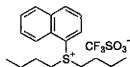
【化39】



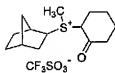
【化40】



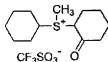
【化41】



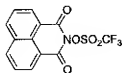
【化42】



【化43】

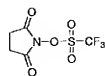


【化44】

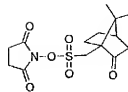


【化45】

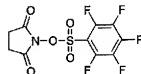
14



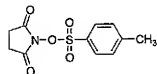
【化46】



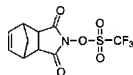
【化47】



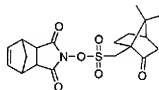
【化48】



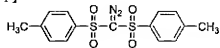
【化49】



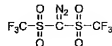
【化50】



【化51】



【化52】



で示されるもののいずれかとされたことを特徴とする、  
化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項19】 請求項18記載の化学増幅型ホトレジ  
スト組成物において、光酸発生剤の重量が各100部の  
樹脂重量に対して、0.1から20部を添加することを

特徴とする、化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項 20】 請求項 1 記載の化学増幅型ホトレジスト組成物において、更に酸捕捉剤 (Acid quencher) を含有し、該酸捕捉剤が、水酸化テトラブチルアンモニウム (tetrabutylammonium hydroxide)、テトラブチルアンモニウムラクテート (tetrabutylammonium lactate)、トリブチルアミン (tributylamine)、トリオクチルアミン (trioctylamine)、トリエタノールアミン (triethanolamine)、トリス [2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン (tris [2-(2-methoxyethoxy)ethyl]amine)、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペリジン (N-(2, 3-dihydroxypropyl)piperidine)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン (N-(2-hydroxyethyl)piperidine)、モルホリン (morpholin)、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン (N-(2-hydroxyethyl)morpholin)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン (N-(2-hydroxyethyl)pyrrolidine)、或いは N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン (N-(2-hydroxyethyl)piperazine) とされることを特徴とする、化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項 21】 請求項 20 記載の化学増幅型ホトレジスト組成物において、酸捕捉剤の添加量は光酸発生剤 1 部につき、0.001 から 10 部とされることを特徴とする、化学増幅型ホトレジスト組成物。

【請求項 22】 請求項 1 記載の化学増幅型ホトレジスト組成物を化学増幅型ホトレジストとして使用することを特徴とする、半導体装置製造のためのリソグラフィ方法。

【請求項 23】 請求項 2 記載の半導体装置製造のためのリソグラフィ方法において、露光工程をえ、該露光工程中に波長が 248 nm 或いは 193 nm の光源を使用することを特徴とする、半導体装置製造のためのリソグラフィ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一種のホトレジスト組成物に係り、特に、ポリマーを含有する化学増幅型ホトレジスト組成物、及び該ホトレジスト組成物が適用されるリソグラフィ方法に関する。

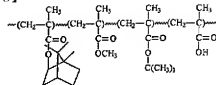
【0002】

【従来の技術】 集積回路の集積層の急速な増加により、リソグラフィ技術の要求する線幅もますます小さくなっている。理論上、リソグラフィ工程で得られるパターン解析度を良好とするために短波長の光源を使用する

か、或いは孔径数値の大きい光学システムを使用する。

【0003】 近年、193 nm 波長の光源に適用される高分子が発表され、それは四種類の高分子モノマーの共重合により形成された高分子共重合物であり、iBMA-MMA-tBMA-MMA (ポリイソボルニルメタクリレート-メチルメタクリレート-tブチルメタクリレート-メタクリル酸; poly isobornyl methacrylate-methyl methacrylate-t-butyl methacrylate-methacrylic acid) と称され、その構造は以下の化学構造式 53 の如しである。

【化 53】



【0004】 上述のポリマーは尚も欠点がある。まず、四種類の高分子モノマーが共重合してなるポリマーは低エッチング能力が非常に弱く、且つ粘着の性質も不良である。これにより、このポリマーをホトレジスト組成物に応用するならば、特別に新たな製造工程を開発する必要がある。このほか、特許文献 1〜3 に多種類の異なるホトレジスト組成物が記載され、並びに半導体集積回路装置の生産に応用されている。

【0005】

【特許文献 1】 米国特許第 6, 271, 412 号

【特許文献 2】 米国特許第 6, 280, 898 号

【特許文献 3】 特開 2001-242627

【0006】

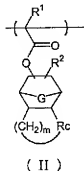
【発明が解決しようとする課題】 本発明に記載の新規なホトレジスト組成物は良好な親水性、付着性、及び抗ドライエッチング等の優れた性能を具備し、これらの優れた性能によりホトレジスト組成と基材の粘着性が増加し、ホトレジストの成膜性が増加し、現像後のホトレジストパターンが傾倒しにくくなる。このほか、親水性の増加により、現像液が均一にホトレジスト表面に分布し、ホトレジストパターン表面の均一性を高める。

【0007】 本発明の主要な目的は、化学増幅型ホトレジスト組成物を提供することにある、この化学増幅型ホトレジスト組成物はリソグラフィ工程に応用され、良好な解析度、輪郭及び感光度を具備するものとされる。

【0008】 本発明の別の目的は、一種の半導体装置のリソグラフィ製造方法を提供することにある、それは特に 193 nm 光源に適用されるリソグラフィ製造方法であり、極めて良好な解析度、輪郭及び感光度を達成する方法とされる。

【0009】

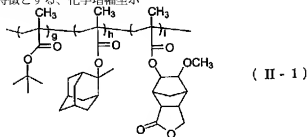
【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、以下の化学構造式54において(Ⅰ1)で示されるユニットが重複した構造を具えたポリマーを具え、  
【化54】



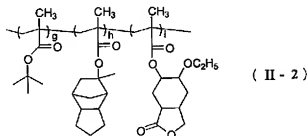
そのうち、R<sup>1</sup> はH或いはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルキル基、R<sup>2</sup> は水酸基、C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>のアルコキシル基或いはC<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>のチオアルキル基、Gは(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、O或いはS、そのうちnは0～4の整数、Rcはラクトン基、mは1～3の整数であることを特徴とする、化学増幅型ホ

トレジスト組成物としている。請求項2の発明は、R<sup>1</sup>が水素或いはメチル基とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項3の発明は、R<sup>2</sup>が水酸基、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>のアルコキシル基、或いはチオアルキル基とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項4の発明は、R<sup>2</sup>とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項5の発明は、Gが(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>とされ、nが0、1或いは2とされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項6の発明は、Gが酸素或いはイオウとされたことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項7の発明は、ポリマーが以下の化学構造式55～化学構造式61において示される(Ⅰ1-1)～(Ⅰ1-7)の構造を有するものとされ、

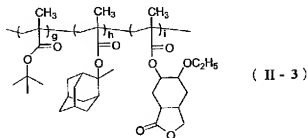
【化55】



【化56】

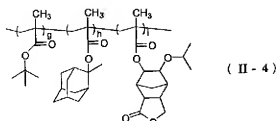


【化57】

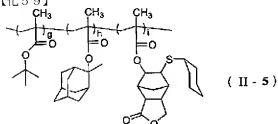


【化58】

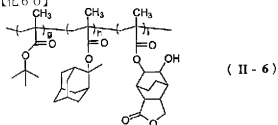
19



【化59】

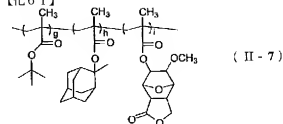


【化60】



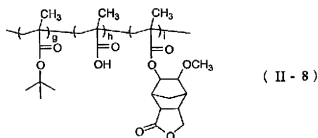
20

【化61】

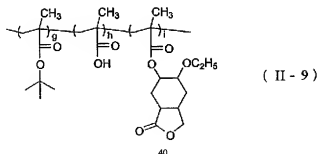


そのうち、 $g + h + i = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項8の発明は、 $g / (g + h + i) = 0.01$ から0.5、 $h / (g + h + i) = 0.1$ から0.5、 $i / (g + h + i) = 0.1$ から0.5であることを特徴とする、請求項7記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項9の発明は、ポリマーが以下の化学構造式62～化学構造式67において示される(II-8)～(II-13)の構造を有するものとされ、

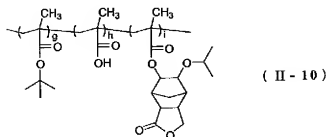
【化62】



【化63】



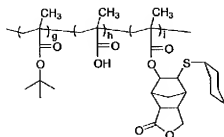
【化64】



【化65】

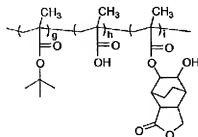
50

21



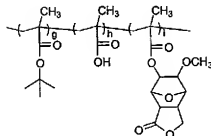
( II - 11 )

【化66】



( II - 12 )

【化67】

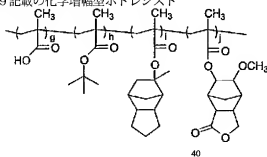


( II - 13 )

そのうち、 $g + h + i = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項10の発明は、 $g / (g + h + i) = 0.01$ から0.5、 $h / (g + h + i) = 0.1$ から0.5、 $i / (g + h + i) = 0.1$ から0.5であることを特徴とする、請求項9記載の化学増幅型ホトレジスト

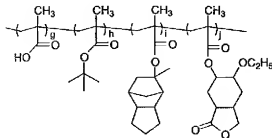
組成物としている。請求項11の発明は、ポリマーが以下の化学構造式68～化学構造式73において示される(II-14)～(II-19)の構造を有するものとされ、

【化68】



( II - 14 )

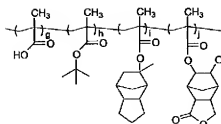
【化69】



( II - 15 )

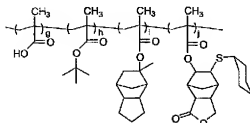
【化70】

23



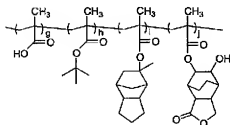
( II - 16 )

【化7 1】



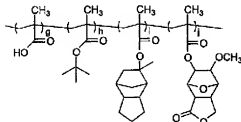
( II - 17 )

【化7 2】



( II - 18 )

【化7 3】

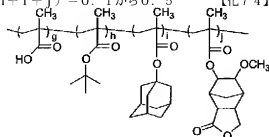


( II - 19 )

そのうち、 $g + h + i + j = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項12の発明は、 $g / (g + h + i + j) = 0.01$ から0.5、 $h / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5、 $i / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5及び $j / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5

であることを特徴とする、請求項11記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項13の発明は、ポリマーが以下の化学構造式74～化学構造式77において示される(II-20)～(II-23)の構造を有するものとされ、

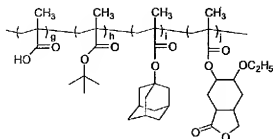
【化7 4】



( II - 20 )

【化7 5】

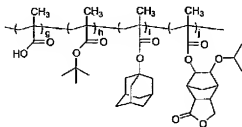
25



( II - 21 )

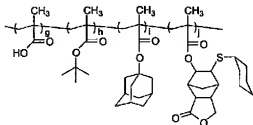
26

【化76】



( II - 22 )

【化77】

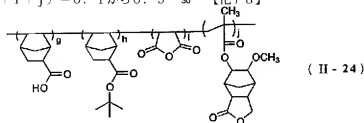


( II - 23 )

そのうち、 $g + h + i + j = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項14の発明は、 $g / (g + h + i + j) = 0.01$ から0.5、 $h / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5、 $i / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5及び $j / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5

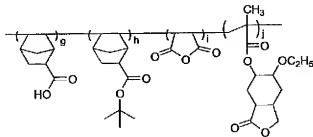
であることを特徴とする、請求項13記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項15の発明は、ポリマーが以下の化学構造式78～化学構造式81において示される(II-24)～(II-27)の構造を有するものとされ、

【化78】



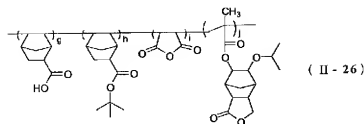
( II - 24 )

【化79】

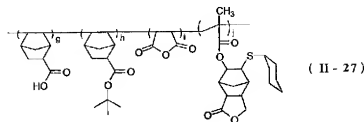


【化80】

27



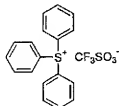
28



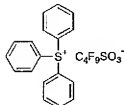
【化81】

そのうち、 $g + h + i + j = 1$ であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項16の発明は、 $g / (g + h + i + j) = 0.01$ から0.5、 $h / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5、 $i / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5及び  $j / (g + h + i + j) = 0.1$ から0.5であることを特徴とする、請求項15記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項17の発明は、ポリマーが有機溶剤に溶けるものとされ、且つガラス転移温度T<sub>g</sub>が50から220℃の間とされ、分子量が1000から50000の間とされ、分解温度T<sub>d</sub>が80℃より高いことを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項18の発明は、請求項1記載の化学増幅型ホトレジスト組成物において、光酸発生剤を更に含有し、該光酸発生剤は以下の化学構造式82から化学構造式105、即ち、

【化82】

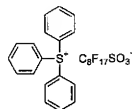


【化83】

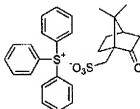


【化84】

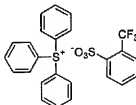
【化85】



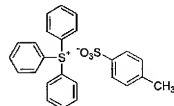
【化86】



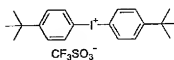
【化87】



【化88】

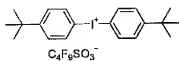


【化89】

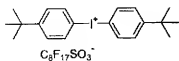




29



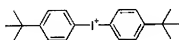
【化90】



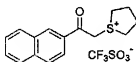
【化91】



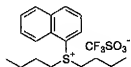
【化92】



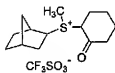
【化93】



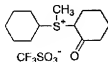
【化94】



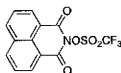
【化95】



【化96】

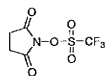


【化97】

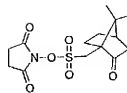


【化98】

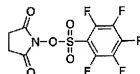
30



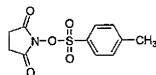
【化99】



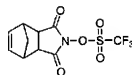
【化100】



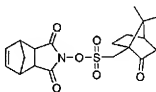
【化101】



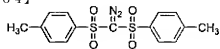
【化102】



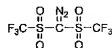
【化103】



【化104】



【化105】



で示されるもののいずれかとされたことを特徴とする、  
化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項19  
の発明は、請求項18記載の化学増幅型ホトレジスト組  
成物において、光酸発生剤の重量が各100部の樹脂重  
量に対して、0.1から20部を添加することを特徴と

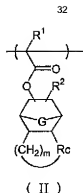
31

する、化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項 2 の発明は、請求項 1 記載の化学増幅型ホトレジスト組成物において、更に酸捕捉剤 (Acid quencher) を含有し、該酸捕捉剤が、水酸化テトラブチルアンモニウム (tetrabutylammonium hydroxide)、テトラブチルアンモニウムラクテート (tetrabutylammonium lactate)、トリブチルアミン (tributylamine)、トリオクチルアミン (trioctylamine)、トリエタノールアミン (triethanolamine)、トリス [2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン (tris [2-(2-methoxyethoxy)ethyl]amine)、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペリジン (N-(2, 3-dihydroxypropyl)piperidine)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン (N-(2-hydroxyethyl)piperidine)、モルホリン (morpholin)、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン (N-(2-hydroxyethyl)morpholin)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン (N-(2-hydroxyethyl)pyrrolidine)、或いは N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン (N-(2-hydroxyethyl)piperazine) とされることを特徴とする、化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項 21 の発明は、請求項 20 記載の化学増幅型ホトレジスト組成物において、酸捕捉剤の添加量は光酸発生剤 1 部につき、0.001 から 10 部とされることを特徴とする、化学増幅型ホトレジスト組成物としている。請求項 22 の発明は、請求項 1 記載の化学増幅型ホトレジスト組成物を化学増幅型ホトレジストとして使用することを特徴とする、半導体装置製造のためのリソグラフィ方法としている。請求項 23 の発明は、請求項 22 記載の半導体装置製造のためのリソグラフィ方法において、露光工程を具え、該露光工程中に波長が 248 nm 或いは 193 nm の光源を使用することを特徴とする、半導体装置製造のためのリソグラフィ方法としている。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は、化学構造式 106 で示されるユニットが重複する構造を具えたポリマーとされる。

## 【化 106】



そのうち、 $R^1$  は H 或いは  $C_1 - C_4$  のアルキル基、 $R^2$  は水酸基、 $C_1 - C_8$  のアルコキシル基或いは  $C_1 - C_8$  のチオアルキル基、G は  $(CH_2)_n$ 、O 或いは S、そのうち n は 0~4 の整数、Rc はラクトン基、m は 1~3 の整数である。

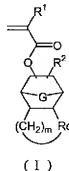
【0011】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は、上記化学構造式 106 で示されるユニットが重複した構造を有するポリマーであり、実際の必要に応じてその他の成分、即ち、光酸発生剤 (Photo-acid generator; PG)、酸捕捉剤 (Acid-quencher)、添加剤 (additive) 及び溶剤 (solvent) 等の成分を含有する。

【0012】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物はリソグラフィ工程、特に 193 nm のリソグラフィ工程に应用可能で、極めて良好な解析度、輪郭及び感光度を有する。リソグラフィ工程は周知の技術であるため、説明を省略する。

【0013】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は半導体装置のリソグラフィ製造方法、特にリソグラフィ製造方法の 193 nm の光源を使用した露光工程に应用される。本発明のリソグラフィ製造方法は、極めて良好な解析度、輪郭及び感光度を有する。

【0014】本発明の組成物中、上記化学構造式 106 のユニット (I) が重複する構造のポリマーは、以下の化学構造式 107 で示される化合物 (1) より生成される。

## 【化 107】



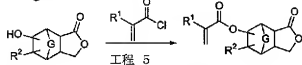
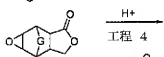
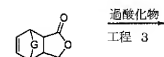
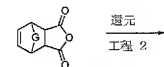
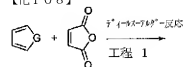
【0015】そのうち、 $R^1$  は H 或いは  $C_1 - C_4$  のアルキル基、 $R^2$  は水酸基、 $C_1 - C_8$  のアルコキシル基

33

或いは  $C_1 \sim C_8$  のチオアルキル基、Gは  $(CH_2)_n$ 、 $O$  或いは  $S$ 、そのうち  $n$  は  $0 \sim 4$  の整数、 $R^c$  はラクトン基、 $m$  は  $1 \sim 3$  の整数である。この化合物に触媒の存在下で自己重合反応させるか、或いはその他のビニルモノマーと共重合反応させる。

【0016】化合物(1)は、以下の化学構造式108に示される方法(工程1から工程5)により合成されるが、この方法に限定されるわけではない。

【化108】



そのうち、 $R^1$ 、 $R^2$  及びGの定義は前述したとおりである。

【0017】工程1では、適当なジエン化合物、例えばブタジエン(butadiene)、シクロペンタジエン(cyclopentadiene)、フラン(furan)とチオフェン(thiophene)を、無水マレイン酸(maleic anhydride)とディールス-アルダー反応させる。

【0018】工程2では、工程1で得られた製品を、還元剤(例えば  $LiAlH_4$  或いは  $NaBH_4$ ) で無水極性溶剤中で還元反応させ、酸無水物を還元してラクトンとなす。

【0019】工程3では、工程2で得られた製品に対して過酸化物( peroxide ) で二重結合を酸化してエポキシド( epoxide ) となす。

【0020】工程4では、工程3で得られた製品を酸性条件下で適当な求核試薬(例えば水、アルコール、チオール)で開環付加反応させてヒドロキシル基を具えた誘導体を得る。

【0021】工程5では、工程4で得られた製品をさらに塩化(アルキル)アクリロイル(alkyl acryloyl chloride) 或いは塩化アクリロイル(acryloyl chloride) でエステル化し、こうして化合物(1)を得る。

10

20

30

40

50

34

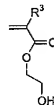
【0022】本発明の前述の化学構造式106に示されるユニット(11)のホトセンシティブポリマーは化合物(1)をその他の異なるビニルモノマーと触媒存在下で共重合反応させることにより形成される。

【0023】前述のビニルモノマーの選択には特別な制限はない。しかし、このポリマーに193nmの光を通す特性を具備させるため、芳香族構造を含まないビニルモノマーを選択し、これによりポリマーに193nmの光線を透過させる特性を付与する。そのうち、ビニルモノマーの例は以下の化学構造式109から化学構造式131に示されるようであり、そのうち、 $R^3$  はH或いは  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基とされる。

【化109】



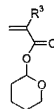
【化110】



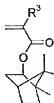
【化111】



【化112】

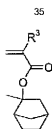


【化113】

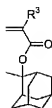


【化114】

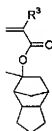
【化115】



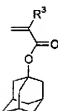
【化116】



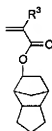
【化117】



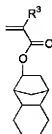
【化118】



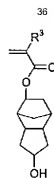
【化119】



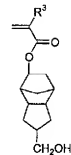
【化120】



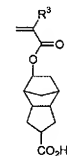
10 【化121】



20 【化122】



30 【化123】



【化124】



【化125】



40



【化126】



37

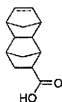
【化127】



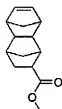
【化128】



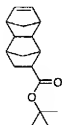
【化129】



【化130】

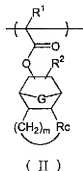


【化131】



【0024】化合物(1)により自己重合或いは共重合反応によりユニット(11)が重複する構造のポリマーが形成される。

【化132】

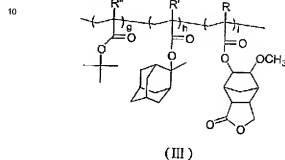


38

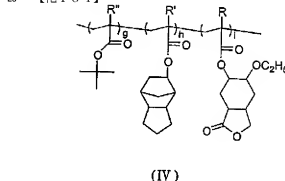
そのうち、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $G$ 、 $Rc$  及び  $m$  の定義は前述したとおりである。

【0025】化合物(1)が、自身或いは一種類或いは数種類の他のビニルモノマーと重合してポリマーが形成され、好ましくは、このポリマーは、以下の化学構造式133中に示されるポリマー(III)、化学構造式134中に示されるポリマー(IV)或いは化学構造式135中に示されるポリマー(V)とされる。

【化133】

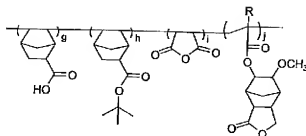


【化134】



【化135】

40



(V)

そのうち、R、R'、R''はそれぞれ水素或いはメチル基とされ、且つ $g+h+i=1$ 或いは $g+h+i+j=1$ とされる。好ましくは、そのうち $g/(g+h+i)=0.01$ から $0.5$ 、 $h/(g+h+i)=0.1$ から $0.5$ 、 $i/(g+h+i)=0.1$ から $0.5$ 、或いは、 $g/(g+h+i+j)=0.01$ から $0.5$ 、 $h/(g+h+i+j)=0.1$ から $0.5$ 、 $i/(g+h+i+j)=0.1$ から $0.5$ 及び $j/(g+h+i+j)=0.1$ から $0.5$ とされる。

【0026】上述のポリマーは単独で、或いは二種類が、或いは二種類以上が混合されて使用される。

【0027】本発明の使用するポリマーは、好ましくは有機溶剤に溶け、且つガラス転移温度 $T_g$ が $50$ から $220^\circ\text{C}$ とされ、分子量は、 $1000$ から $500000$ とされ、分解温度 $T_d$ が $80^\circ\text{C}$ より大きい。

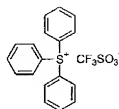
【0028】本発明の使用するポリマーの合成方法に、特殊な制限はないが、好ましくは、上述のモノマーを使用し触媒下で重合反応させる。触媒は周知の触媒が使用されるが、好ましい触媒は、 $2, 2'$ -アゾビスイソブチロニトリル ( $2, 2'$ -azo-bis-isobutyronitrile; AIBN) 或いはジメチル- $2, 2'$ -アゾビスイソブチレートラジカルイニシエーター (dimethyl- $2, 2'$ -azo-bis-isobutyrate radical initiator; V-601) とされる。

【0029】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は、ユニット(II)が重複する構造のポリマーと、光酸発生剤 (Photo-acid generator; PAG)、酸捕捉剤 (Acid quencher)、添加剤 (additive)、及び溶剤 (solvent) のようなその他の成分で組成される。

【0030】本発明の使用する光酸発生剤に特別な制限はないが、紫外線或いはその他の輻射線照射により酸を発生できるものとされ、その他の基本要求は、露光前に一定程度の安定性を有して工程の信頼性への影響を防止できることである。好ましい光酸発生剤は、以下の化学構造式 136 から化学構造式 158 に示されるものである。

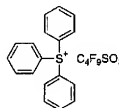
【化136】

10



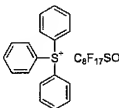
【化137】

20



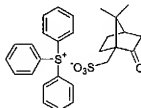
【化138】

30

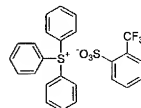


【化139】

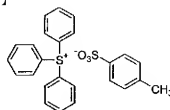
40



【化140】

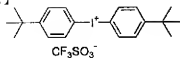


【化141】

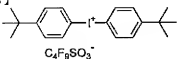


41

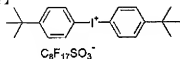
【化142】



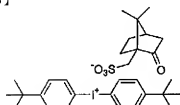
【化143】



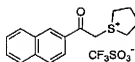
【化144】



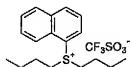
【化145】



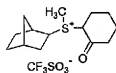
【化146】



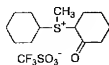
【化147】



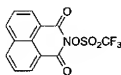
【化148】



【化149】



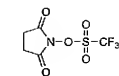
【化150】



【化151】

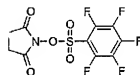
42

【化152】



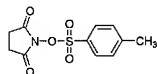
10

【化153】

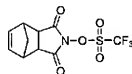


【化154】

20

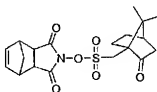


【化155】



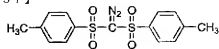
30

【化156】

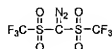


【化157】

40



【化158】



【0031】 上述の光酸発生剤は、単独で、或いは二種類が、或いは二種類以上が混合されて使用される。100部の樹脂重量下で、光酸発生剤の添加量は0.1から20部とされ、また好ましい添加量は0.5から7部とされる（この部分の全ての比の値は重量計算による）。

50

【0032】本発明の酸捕捉剤は、ホトレジスト中の光酸発生剤の発生する酸性イオンの拡散特性を調整し、ホトレジストの特性を良好とするために用いられる。本発明に適用される好ましい酸捕捉剤は、水酸化テトラブチルアンモニウム (tetrabutylammonium hydroxide)、テトラブチルアンモニウムラクトート (tetrabutylammonium lactate)、トリブチルアミン (tributylamine)、トリオクチルアミン (trioctylamine)、トリエタノールアミン (triethanolamine)、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン (tris〔2-(2-methoxyethoxy)ethyl〕amine)、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペリジン (N-(2, 3-dihydroxypropyl)piperidine)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン (N-(2-hydroxyethyl)piperidine)、モルホリン (morpholin)、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン (N-(2-hydroxyethyl)morpholin)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン (N-(2-hydroxyethyl)pyrrolidine)、またはN-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン (N-(2-hydroxyethyl)piperazine)とされる。酸捕捉剤の添加量は光酸発生剤の0.01から10部とされ、好ましくは添加量は各部光酸発生剤の0.01から1部 (ここで全ての比率は重量計算による)。

【0033】本発明の添加剤に特殊な制限はなく、増感剤 (sensitizers)、溶解抑制剤 (dissolution inhibitors)、界面活性剤 (surfactants)、安定剤 (stabilizers)、染料 (dyes) とその他の樹脂が任意に添加され、ホトレジストに必要な要求を達成させる。

【0034】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物を製造するに用いられる溶剤に特殊な制限はなく、例えば高級アルコール (例えばn-オクタノール)、グリコール酸及びその誘導体 (例えばメチルラクテート、エチルラクテート及びエチルグリコレート)、グリコール酸エーテル及びその誘導体 (例えばグリコール酸エチルアセテート、グリコール酸メチルアセテート、グリセロールメチルアセテート)、ケトエステル (例えばメチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート)、アルコキシカルボキシレート (例えばエチル2-エトキシアセテート、メチル3-メトキシプロピオネート、エチル3-エトキシプロピオネート、或いはメチルエトキシプロピオネート)、ケトン (例えばメチルエチルケトン、メチルペンチルケトン、アセチルアセトンシクロペンテン、シクロヘキソン、或いは2-ヘパトン)、ケトエーテル (例えばアセトアルコールメチルエーテル)、ケトア

ルアルコール (例えばアセトアルコール或いはジアセトン)、アルコールエーテル (例えばグリコール酸ブチルエーテル或いはプロピレングリコールエチルエーテル)、アミド (例えばジメチルアセトアミド或いはジメチルホルムアミド)、エーテル (例えばフェニルエーテル或いはトリエチレングリコールジメチルエーテル)、或いはそれらの混合物とされる。好ましくは、化学増幅型ホトレジスト組成物の好ましい溶剤は、n-オクチルアルコール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチル3-エトキシプロピオネート、エチル2-エトキシアセテート、メチル3-メトキシプロピオネート、メチルエトキシプロピオネート、メチルエチルケトン、メチルペンチルメチルケトン、シクロペンタノン、メチルアセテート、エチルアセテート、グリコール酸ブチルエーテルプロピレングリコールエチルエーテル或いはそれらの混合物とされる。

【0035】溶剤は通常、樹脂100部に対して200-2000部、好ましくは400-1000部添加される (重量比)。

【0036】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は上述の成分を混合して得られる。まず、上述のポリマーを溶剤中に溶かし、さらにその他の成分を混入させる。或いは先にポリマー以外の成分を溶剤中に溶かし、その後ポリマーを混入させる。

【0037】化学増幅型ホトレジスト組成物の含有する不純物 (例えば微量の金属及びハロゲン) の量をできるだけ減らすため、各成分を混合して化学増幅型ホトレジスト組成物を得る前に、先に純化して純度を改善する。或いは各成分を先に混合して化学増幅型ホトレジスト組成物を得て、その後使用前に純化する。

【0038】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は、リソグラフィ工程に応用され、伝統的な波長のリソグラフィ工程のほか、193 nm光線を使用したリソグラフィ工程に応用される。

【0039】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は周知の方法を利用してパターンを形成できる。先に化学増幅型ホトレジスト組成物を基板の上に塗布し、続いて、露光、現像等の工程を行う。

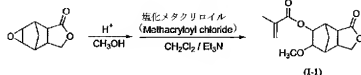
【0040】基板はウエハー或いは多種類の材料とされ、コーティングはスピンコーティング、スプレーコーティング、或いはローリングコーティング等の方法で実施される。基板にコーティングした後、通常は加熱板の上に置いて加熱し、溶剤を除去し、続いてマスクを利用し露光し、基板上に必要なパターンを形成する。

【0041】現像液は、アルコール溶液、例えばアンモニア水、トリエチルアミン、ジメチルアミノメタノール、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムの水溶液とされる。

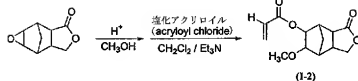


【0042】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は極めて良好な解析度、輪郭及び感光度を具え、且つフオカス深度、露光境界と境界除去において優れた表現を有する。

【0043】



16. 6グラムの8, 9-エポキシ-3-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (8, 9-epoxy-3-oxo-4-oxa-tricyclo [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] decane) を200mLのメタノールに溶かし、並びに濃硫酸0. 25mLを加え開環反応させる。反応完成後の溶液は中和されており、それを減圧濃縮後に、残留物に200mLの塩化メチレンと10. 2gのトリエチルアミンを加えて溶かす。この混合物に15℃で、10. 5gの塩化メタクリロイルを滴状に加える。添加後に溶液を室温で4時間攪拌し、伝統的な抽出と洗浄を行う。収集された油状の物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、淡黄色の油状液体製品である9-メトキシ-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デク-8-yl-メタクリレート (9-methoxy-5-oxo-4-oxa-tricyclo [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] dec-8-yl-methacrylate) 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] dec-8-yl-methacrylate



16. 6グラムの8, 9-エポキシ-3-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (8, 9-epoxy-3-oxo-4-oxa-tricyclo [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] decane) を200mLのメタノールに溶かし、並びに濃硫酸0. 25mLを加え開環反応させる。反応完成後の溶液は中和されており、それを減圧濃縮後に、残留物に200mLの塩化メチレンと10. 2gのトリエチルアミンを加えて溶かす。この混合物に15℃で、10. 5gの塩化アクリロイルを滴状に加える。添加後に溶液を室温で4時間攪拌し、伝統的な抽出と洗浄を行う。収集された油状の物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、淡黄色の油状液体製品である9-メトキシ-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デク-8-yl-アクリレート (9-methoxy-5-oxo-4-oxa-tricyclo [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] dec-8-yl-acrylate) 50

【実施例】以下に具体的実施例を挙げて本発明の技術内容を説明する。

【0044】準備例1：モノマーの合成

(I-1) の合成

【化159】

late) (I-1) 18. 9g (収率：75%) を得る。スペクトル鑑定した結果は以下のようである。

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ 5. 89 (1H, brs), 5. 37 (1H, brs), 4. 81 (1H, m), 3. 96 (1H, m), 3. 67-3. 57 (2H, m), 3. 54 (3H, s), 2. 79 (1H, m), 2. 57 (1H, m), 2. 55 (1H, m), 2. 37 (1H, m), 1. 77-1. 74 (4H, m), 1. 38 (1H, m)

<sup>13</sup> C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) δ 171. 4, 165. 6, 136. 0, 124. 8, 84. 9, 79. 5, 79. 0, 51. 0, 46. 1, 45. 7, 40. 4, 39. 1, 32. 4, 17. 8。

【0045】準備例2：モノマーの合成

(I-2) の合成

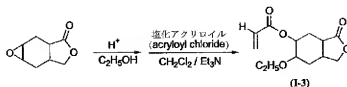
【化160】

(I-2) 18. 9g (収率：75%) を得る。スペクトル鑑定した結果は以下のようである。

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, J in Hz) δ 6. 38 (1H, dd, J=17. 4, 0. 6), 6. 11 (1H, dd, J=17. 4, 10. 5), 5. 82 (1H, dd, J=10. 5, 0. 5), 5. 01 (1H, brs), 4. 17 (1H, d, J=5. 0), 3. 86 (1H, d, J=5. 6), 3. 79 (1H, dd, J=5. 6, 2. 7), 3. 72 (3H, s), 2. 95 (1H, m), 2. 81 (1H, m), 2. 73 (1H, m), 2. 56 (1H, brs), 1. 95 (1H, d, J=10. 9), 1. 57 (1H, d, J=10. 9)

<sup>13</sup> C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) δ 171. 9, 165. 0, 130. 7, 128. 6, 85. 4, 80. 0, 70. 5, 51. 6, 46. 7, 46. 2, 40. 8, 39. 6, 32. 9。

【0046】 準備例3：モノマーの合成  
(I-3) の合成



準備例2の工程を重複して行うが、8, 9-エポキシ-3-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンの代わりに、3, 4-エポキシ-7-オキソ-8-オキサバイシクロ [4. 3. 0] ノナン (3, 4-epoxy-7-oxo-8-oxa-bicyclo [4. 3. 0] nonane) を使用し、メタノールの代わりに無水エタノールを使用して反応させる。無色の油状液体製品である4-エトキシ-9-オキソ-8-オキサバイシクロ [4. 3. 0] ノン-3-yl アクリレート (4-ethoxy-9-oxo-8-oxa-bicyclo [4. 3. 0] non-3-yl acrylate) (I-3) が得られる。

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, J in Hz) δ 6. 28 (1H, dd, J=17. 4, 1. 8), 5. 99 (1H, dd, J=17. 4, 10.

6), 5. 75 (1H, dd, J=10. 6, 1.

8), 4. 91 (1H, brs), 4. 11 (1H, m), 3. 85 (1H, m), 3. 58 (1H, m), 3. 44 (1H, m), 3. 22 (1H, m), 2. 61-2. 47 (2H, m), 2. 25 (1H, m), 1. 91-1. 72 (2H, m), 1. 09-0. 97 (5H, m)。

<sup>3</sup> C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) δ 171. 6, 164. 7, 130. 9, 128. 0, 71. 2, 70. 8, 69. 2, 63. 8, 35. 7, 30. 3, 25. 1, 20. 7, 14. 9。

20 【0047】 準備例4～7：準備例1の工程を重複して行ない、異なる初反応物と溶剤で反応を行わせ、その結果を表1に示した。

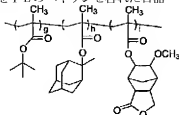
【表1】

	初反応物	溶剤	製品
準備例4		2-プロパノール (2-Propanol)	
準備例5		シクロヘキサン エチオール (Cyclohexanethiol)	
準備例6		H <sub>2</sub> O、THF	
準備例7		メタノール (Methanol)	

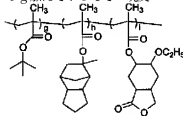
【0048】 準備例8：ポリマー (I1-1) の合成  
20 mL のテトラヒドロフラン、2. 13 g の第3ブチ

ルメタクリレート、4. 69 g の2-メチル-2-ア  
マンチルメタクリレート及び3. 99 g の9-メトキシ

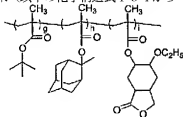
—5—オキソ—4—オキサ—トリシクロ〔5.2.1,  
0<sup>2,6</sup>〕デカ—8—y 1—メタクリレートを反応器中で  
混合し、イニシエーターの2, 2′—アゾ—ビス—イソ  
ブチロニトリル(ABI BN)を1. 1 g 加えて70°C  
で一晩反応させ、それから20 mL のテトラヒドロフ  
ランを加える。次に、溶液を1 L のヘキサンを容れた容器



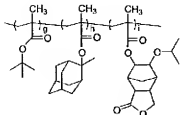
【0049】準備例9：ポリマー（I-2）の合成  
20mLのテトラヒドロフラン、2.13gの第3ブチルメタクリレート、4.69gの2-メチル-2-アadamantylメタクリレート及び4.02gの4-エトキシ-9-オキソ-8-オキサバイシクロ[4.3.0]ノン-3-y1-メタクリレートを反応器中で混合し、イニシエーターの、2'-アゾビス（70℃で一晚）トリアル（AIBN）を、1.g加えて70℃で一晩反



【0050】準備例10～34：ポリマー（I1-3）から（I1-27）の合成  
準備例8の方法を用いるが、異なるモノマーを使用して重合反応させ、白色粉末（以下の化学構造式164から



【化 1 6 5】



【化1 6 6】

に加え、白色固体沈殿を生成させ、ろ過と乾燥の後、白色粉末 8.43 g を得る（化学構造式 162 中の式 I-1 で示されるポリマー）。収率は 78% であり、GPC 測定したところ、重量平均分子量は 14100 で、ガラス転移温度  $T_g = 169^\circ\text{C}$  であった。

【化1 6 2】

( II - 1 )

 $[g=0.30, h=0.40, i=0.30,$  $M_w = 14100$ 

応させ、それから20 mLのテトラヒドロフランを加える。次に、溶液を1 Lのヘキサンを容れた容器に加え、白色固体沈殿を生成させ、ろ過と乾燥の後、白色粉末6.83 g (化学構造式163中の式11-2で示されるポリマー)を得る。収率は63%であり、GPC測定したところ、重量平均分子量は19200で、ガラス転移温度  $T_g = 121^\circ\text{C}$  であった。

【化1 6 3】

( II - 2 )

[  $g=0.30$ ,  $h=0.40$ ,

 $i=0.30, M_w=19200]$ 

化学構造式 188 中の式 I I - 3 から I I - 27 で示されるポリマーを得る。

【化1 6 4】

( II - 3 )

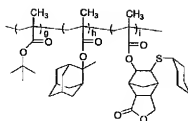
[  $g=0.30$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.30$ , $M_w = 16200$  ]

( II - 4 )

[  $g=0.30$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.30$ ,

 $M_{\infty}=18700$  ]

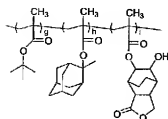
51



( II -5 )

【  $g=0.30$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.30$ ,  
 $M_w=17300$  】

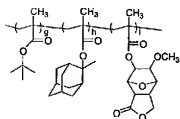
【化167】



( II -6 )

【  $g=0.30$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.30$ ,  
 $M_w=15400$  】

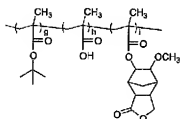
【化168】



( II -7 )

【  $g=0.30$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.30$ ,  
 $M_w=14600$  】

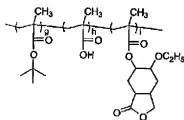
【化169】



( II -8 )

【  $g=0.50$ ,  $h=0.10$ ,  $i=0.40$ ,  
 $M_w=10200$  】

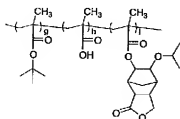
【化170】



( II -9 )

【  $g=0.50$ ,  $h=0.10$ ,  $i=0.40$ ,  
 $M_w=9700$  】

【化171】



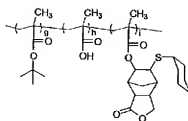
( II -10 )

【  $g=0.50$ ,  $h=0.10$ ,  $i=0.40$ ,  
 $M_w=11600$  】

【化172】

40

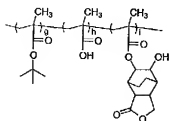
53



( II -11 )

[  $g=0.50$ ,  $h=0.10$ ,  $i=0.40$ ,  
 $M_w=11500$  ]

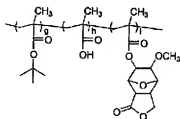
【化173】



( II -12 )

[  $g=0.50$ ,  $h=0.10$ ,  $i=0.40$ ,  
 $M_w=9300$  ]

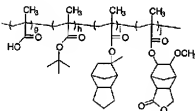
【化174】



( II -13 )

[  $g=0.50$ ,  $h=0.10$ ,  $i=0.40$ ,  
 $M_w=8700$  ]

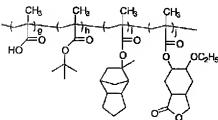
【化175】



( II -14 )

[  $g=0.05$ ,  $h=0.30$ ,  $i=0.40$ ,  
 $j=0.25$ ,  $M_w=10500$  ]

【化176】

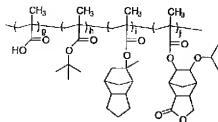


( II -15 )

[  $g=0.05$ ,  $h=0.30$ ,  $i=0.40$ ,  
 $j=0.25$ ,  $M_w=13300$  ]

40

【化177】



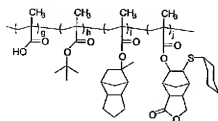
( II -16 )

[  $g=0.05$ ,  $h=0.30$ ,  $i=0.40$ ,  
 $j=0.25$ ,  $M_w=12600$  ]

【化178】

50

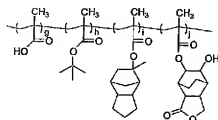
55



( II -17 )

[ g=0.05, h=0.30, i=0.40,  
j=0.25, M<sub>w</sub>=9500 ]

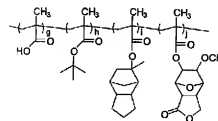
【化179】



( II -18 )

[ g=0.05, h=0.30, i=0.40,  
j=0.25, M<sub>w</sub>=11100 ]

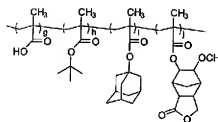
【化180】



( II -19 )

[ g=0.05, h=0.30, i=0.40,  
j=0.25, M<sub>w</sub>=11700 ]

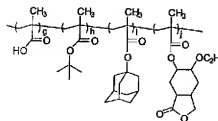
【化181】



( II -20 )

[ g=0.05, h=0.40, i=0.30,  
j=0.25, M<sub>w</sub>=10800 ]

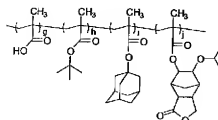
【化182】



( II -21 )

[ g=0.05, h=0.40, i=0.30,  
j=0.25, M<sub>w</sub>=9600 ]

【化183】

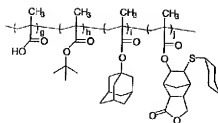


( II -22 )

[ g=0.05, h=0.40, i=0.30,  
j=0.25, M<sub>w</sub>=9900 ]

【化184】

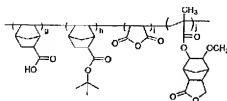
57



( II - 23 )

【 $g=0.05$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.30$ ,  
 $j=0.25$ ,  $M_w=10500$ 】

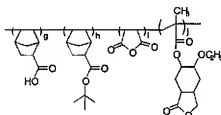
【化185】



( II - 24 )

【 $g=0.05$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.45$ ,  
 $j=0.10$ ,  $M_w=13900$ 】

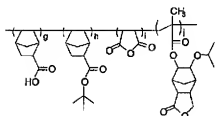
【化186】



( II - 25 )

【 $g=0.05$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.45$ ,  
 $j=0.10$ ,  $M_w=12600$ 】

【化187】

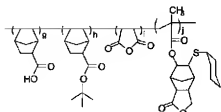


( II - 26 )

【 $g=0.05$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.45$ ,  
 $j=0.10$ ,  $M_w=13400$ 】

30

【化188】



( II - 27 )

【 $g=0.05$ ,  $h=0.40$ ,  $i=0.45$ ,  
 $j=0.10$ ,  $M_w=11700$ 】

【0051】実施例1：化学増幅型ホトレジスト組成物の製造

準備例8で得た式(11-1)で示されるポリマー2  
g、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-1-ブタ  
ンスルホネート (triphenylsulfonium perfluoro-1-butanedisulfonate: TPS-PFBS) 0.05g及び第3ブチ  
ルコレート (tert-butyl cholate: TBC) 0.06g、プロピレングリコールモノメチル  
エーテルアセテート (PGMEA) 10.4g及びN-  
(ヒドロキシメチル) ピペリジン (N-(hydroxymethyl) piperidine) 0.5mgを  
均一に混合し、その後、0.45μmのろ過器でこの溶

40

液をろ過した後、この溶液をドライシリコン片の上に塗  
布し、さらに2800rpmで30秒スピンコーティング  
し、均一な薄膜を得る。その後、この薄膜を130℃  
で90秒間乾燥させ、306.7nm厚さの膜を得る。  
さらに193nmで照射エネルギー量10~30mJ/  
cm<sup>2</sup>の深紫外線(DUV)をこの薄膜に照射し、その  
後、130℃のサーモプレート上で90秒間加熱する。  
さらに、2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム  
(tetramethyl ammonium hydroxide: TMAH)水溶液で、この照射後の薄膜  
を現像し、脱イオン水で洗浄後、回転乾燥させ、電子顕  
微鏡でこのホトレジストの構造を走査したところ、0.  
15μmの解析度を有する構造が示された。

50

【0052】実施例2～16：ホトレジスト組成物の製造  
実施例1の工程を重複し、準備例9～15、21～27

及び31で得られたポリマーを実施例1のポリマーの代わりに使用した結果を以下の表2に示した。

【表2】

	ポリマー	薄膜厚さ(nm)	解析度(μm)
実施例 2	( II - 2 )	317.8	0.18
実施例 3	( II - 3 )	326.0	0.18
実施例 4	( II - 4 )	298.5	0.15
実施例 5	( II - 5 )	278.8	0.15
実施例 6	( II - 6 )	321.0	0.15
実施例 7	( II - 7 )	306.8	0.18
実施例 8	( II - 8 )	304.5	0.15
実施例 9	( II - 14 )	320.7	0.20
実施例 10	( II - 15 )	334.9	0.20
実施例 11	( II - 16 )	310.2	0.15
実施例 12	( II - 17 )	296.6	0.15
実施例 13	( II - 18 )	275.8	0.15
実施例 14	( II - 19 )	330.5	0.18
実施例 15	( II - 20 )	309.7	0.15
実施例 16	( II - 24 )	318.5	0.20

【0053】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ホトレジスト組成物は、リソグラフィー工程、特に193nmのリソグラフィー工程に適用され、並びに極めて良好な解析度、輪部及び感光度を有する。

【0054】総合すると、本発明はその目的、手段、機

能のいずれにおいても、周知の技術の特徴とは異なっている。但し注意すべきは、上述の多くの実施例は説明のために提示されたものであって、本発明の権利範囲を限定するものではなく、上述の実施例に基づきないう細部の修飾或いは改変は、いずれも本発明の請求範囲に属するものとする。

フロントページの続き

(72)発明者 陳 啓盛

台湾台北縣三重市安慶街312號之1

(72)発明者 李 晏成

台湾台北縣三重市力行路一段123巷9號之3

(72)発明者 鄭 孟勳

台湾桃園縣中▲リー▼市富強街16巷15號

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04

AC08 AD03 BE00 BE07 BE10

BC00 CB13 CB14 CB41 CB55

CB56 CB60 CC20 FA17

4J100 AJ02Q AJ02S AK32S AL03P

AL08Q AL08R BA03R BA04R

BA05R BA06R BA11R BA53R

BC04R BC09Q BC53R CA05

CA06 JA38